

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339811

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/64

C22C 9/00

H01M 10/40

---

(21)Application number : 10-142575

(71)Applicant : NIPPAKU SANGYO KK  
NIPPON FOIL MFG CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : TAKAGI JUNICHI  
EGUCHI TATSUO

---

### (54) COPPER ALLOY FOIL CURRENT COLLECTOR FOR SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper alloy foil current collector for a secondary battery with high conductivity and high tensile strength.

SOLUTION: This current collector is made of a copper alloy having an alloy composition of 95 wt.% or more copper and 0.01-5 wt.% at least one element selected from the group comprising iron, nickel, chromium, phosphorus, tin, and zinc. The thickness of the copper alloy foil current collector is preferable to be 8-25  $\mu\text{m}$ , and the tensile strength is preferable to be 500 N/mm<sup>2</sup>. The copper alloy foil current collector is preferable to be used in a lithium ion secondary battery using a carbon base material such as carbon as a negative active material.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the charge collector made from a copper alloy foil used in case a rechargeable battery, especially a lithium system rechargeable battery are created.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fundamentally, the rechargeable battery consists of the electrolytic solutions for enabling movement of ion between the separator which insulates a positive electrode, a negative electrode, and a positive electrode and a negative electrode and a positive electrode, and a negative electrode. It comes to apply various kinds of active materials to the front face of the charge collector with which the negative electrode of a rechargeable battery consists of a metallic foil. Generally the copper foil (thickness of several micrometers - about dozens of micrometers) obtained using pure-copper system material, for example, a tough pitch copper etc., as this metallic foil is adopted from the viewpoint of conductivity and an ionization tendency. Moreover, as an active material, the paste-like object which mixed carbon or graphite, and binders, such as poly vinylidene fluoride (PVDF), is used.

[0003] Compared with the foil which consists of the foil which consists of other metallic materials, for example, iron, nickel, stainless steel, titanium, zinc, magnesium, etc., the copper foil obtained using a tough pitch copper etc. has high conductivity, and it is desirable as a material of a charge collector. However, even if it is such copper foil, it does not pass to say that it excels in respect of conductivity compared with the foil which consists of other metallic materials, and cannot be called an ideal thing.

[0004] For example, if it says from the point of tensile strength, such copper foil cannot be called still sufficient thing. Namely, although various kinds of active materials are applied to a charge collector as described above, the load of the comparatively high tensile stress is carried out to a charge collector at this time. Therefore, when the load of such tensile stress is carried out, a charge collector must possess the tensile strength of the grade which is not fractured. Moreover, since a rechargeable battery is miniaturized, although a charge collector is wound and it is included in a rechargeable battery, the load of the comparatively high tensile stress is carried out to a charge collector also at this time. Therefore, a charge collector must possess the tensile strength of the grade which is not fractured also in this case.

[0005] Furthermore, after a charge collector is built into a rechargeable battery, the load of the repeated stress is carried out to a charge collector. That is, the charge and discharge of a rechargeable battery are made when conductive ion, such as a lithium ion, repeats a dope and a \*\* dope to the active material applied to the charge collector, and the load of the repeated stress is carried out to a charge collector with this dope and a \*\* dope. Therefore, you have to provide the tensile strength of the grade which can bear such repeated stress. By such repeated stress, if a charge collector is fractured or damaged, the performance of a rechargeable battery will fall or a life will become short.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The copper foil obtained using the conventional tough pitch copper etc. was not yet enough satisfactory in respect of the above-mentioned tensile strength. For this reason, this invention person considered the alloying in order to raise the tensile strength of copper foil. However, generally, although tensile strength improves, since the alloyed copper alloy foil is not a pure-copper system, conductivity important in first meaning as a charge collector will fall greatly. Then, when this invention person changed and examined various alloying elements at the time of alloying, he got the specific element and fixed quantity addition was carried out, he found out raising tensile strength and getting, without reducing conductivity greatly, and reached this invention.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries characterized by having the elementary composition which becomes 0.01 - 5 % of the weight of a kind or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of 95 % of the weight or more of copper, iron, nickel, chromium, Lynn, tin, and zinc.

[0008] The charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries concerning this invention contains copper (Cu) 95% of the weight or more. Since the conductivity of the charge collector which becomes that a copper content is less than 95 % of the weight from a copper alloy foil falls greatly, it is not desirable.

[0009] And a kind or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of iron (Fe) (nickel nickel) chromium (Cr) Lynn (P), tin (Sn), and zinc (Zn) other than copper are added 0.01 to 5% of the weight. Since \*\*\*\*\* of a charge collector cannot improve easily that these alloying elements are less than 0.01 % of the weight, it is not desirable. Moreover, if these

alloying elements exceed 5 % of the weight, although \*\*\*\*\* of a charge collector will improve, since conductivity falls, it is not desirable. As desirable alloy composition of the charge collector made from a copper alloy foil concerning this invention, an example, such as Cu-Fe, Cu-nickel, Cu-Cr, Cu-Fe-P, and Cu-Cr-Sn-Zn, can be given, for example. In addition, it cannot be overemphasized that the unescapable impurity element may be carrying out minute amount mixing besides copper and these alloying elements.

[0010] As for the copper alloy foil used as a charge collector in this invention, it is desirable that it is a rolling copper alloy foil. That is, it is desirable that it is the rolling copper alloy foil which carried out work hardening with cold rolling. This is because tensile strength serves as size more with work hardening. In this invention, you may use the copper alloy foil obtained by the electrolytic decomposition process, i.e., an electrolytic-copper alloy foil. Furthermore, you may adopt the copper alloy foil (it can also be called a rolling electrolytic-copper alloy foil.) which cold-rolls an electrolytic-copper alloy foil and is obtained.

[0011] As for the thickness of the charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries, it is desirable that it is 8-25 micrometers. If the thickness of a charge collector is set to 8 micrometers or less, even if the tensile strength per unit square millimeter is high, the inclination for the tensile strength as the whole to become low will arise. Moreover, if the thickness of a charge collector exceeds 25 micrometers, plates, such as a negative electrode, will become thick and the inclination which stops being able to miniaturize a rechargeable battery easily will arise. As for the tensile strength of the charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries, it is desirable that it is two or more [ 500Ns //mm ]. If tensile strength becomes less than [ 500Ns //mm ] two, in case an active material will be applied to a charge collector, or in case it winds in order to include in a rechargeable battery, there is a possibility that a charge collector may fracture.

[0012] The charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries concerning this invention can be conventionally obtained easily by the well-known method. For example, the charge collector for rechargeable batteries which consists of a copper alloy foil can be obtained by preparing the ingot containing the copper of the specified quantity, and the alloying element of the specified quantity, and performing hot rolling, primary cold rolling, intermediate annealing, and secondary cold rolling to this. Moreover, the ingot containing the copper of the specified quantity and the alloying element of the specified quantity can be prepared, and the charge collector for rechargeable batteries which consists of a copper alloy foil can also be obtained by the electrolytic decomposition process.

[0013] Such a copper alloy foil is suitably used as a charge collector for [ various ] rechargeable batteries. That is, various active materials are applied to a copper alloy foil, and it is suitably used for it as a plate (negative electrode) of lithium system rechargeable batteries, such as a lithium ion battery, a metal lithium cell, and a polymer battery. Especially the charge collector made from a copper alloy foil concerning this invention is suitable to apply to a current collection body surface the active material of the carbon system material which consists of carbon or graphite, and use this as a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery.

[0014]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to an example. The charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries with which this invention carries out the amount content of specification of the copper and the specific alloying element of the amount of specification should be recognized to be what was made based on the knowledge that quantity \*\*\*\*\* can be realized, suppressing a fall for conductivity.

[0015] After dissolving examples 1-3 and example of comparison 1 electrolytic copper (electrolytic copper), it cast by carrying out specified quantity addition of the alloying element indicated to Table 1. And after hot-rolling, cold rolling and intermediate annealing were repeated and given and the charge collector made from a copper alloy foil with a thickness of 10 micrometers for rechargeable batteries was obtained.

[0016]

[Table 1]

		添加元素	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	導電率 (% IACS)	1000サイクル後の状況
実 施 例	1	Fe : 0.1 % P : 0.03 %	550	90	異常なし
	2	Cr : 0.3 % Sn : 0.25 % Zn : 0.2 %	550	90	異常なし
	3	Ni : 0.1 %	500	85	異常なし
比 較 例	1	Ni : 5.0 %	550	60	異常なし
	2	(タフピッチ銅)	450	100	破断

In addition, % of the alloying element in Table 1 expresses weight %.

[0017] The result which measured the situation after the tensile strength of the obtained charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries, conductivity, and 1000 cycles was shown in Table 1. These measuring methods are as follows.

(1) -- [tensile strength (N/mm<sup>2</sup>) ]: -- a test piece with a width of face [ of 10mm ], and a length of 120mm -- extracting -- the

rolling direction of a copper alloy foil -- the length direction of a sample -- in agreement -- making -- JIS Based on the method of a publication, it measured to Z2241.

(2) [Conductivity (%IACS)]:JIS H Based on the method of a publication, it measured to 0505 (measuring method of the volume resistivity of nonferrous metals, and conductivity).

[0018] (3) The rechargeable battery was created by the method of i shown below in [situation after 1000 cycles]; and the method of ii shown below estimated the situation after 1000 cycles.

i) A negative electrode applies the mixture of difficulty graphitization carbon and a fluorine system binder to a current collection body surface, and creates it. On the other hand, a positive electrode applies to the charge collector made from an aluminum foil with a thickness of 20 micrometers the mixture of the graphite which are a cobalt acid lithium, a fluorine system binder, and electric conduction material, and creates it. And the separator made from polypropylene with a thickness of 40 micrometers was inserted between the negative electrode and the positive electrode, the layered product which consists of a negative electrode / a separator / a positive electrode was wound in the shape of a swirl, and it considered as the electrode element. Moreover, the organic carbonate was used for the electrolytic solution as a solvent, using LiBF<sub>4</sub> as an electrolyte. The rechargeable battery with a diameter [  $\phi$  ] of 18mm was created as mentioned above. ii) After charging this rechargeable battery on the conditions of time 2.5 hours by current 1C (1.3A), it discharged by current 0.2C. After repeating such a charge-and-discharge cycle 1000 times (1000 cycles), the interior of a rechargeable battery was observed through the X-ray. And the situation of the charge collector of a negative electrode was observed by viewing, it evaluated whether abnormalities would have arisen or not, it estimated "with no abnormalities", and what has checked fracture and damage was estimated as "fracture". [ what can check neither fracture nor damage ]

[0019] Even if each charge collector concerning examples 1-3 indicates comparatively high conductivity to be high tensile strength and repeats charge and discharge, neither fracture nor damage is looked at by the charge collector so that clearly from the result of Table 1. Although the charge collector built over the example 1 of comparison on the other hand has high tensile strength, its conductivity is low and is not desirable as a charge collector. Moreover, fracture and damage will be looked at by the charge collector, if what consists of a tough pitch copper which is the conventional pure-copper system charge collector has inadequate tensile strength and charge and discharge are repeated.

[0020]

[Function and Effect(s) of the Invention] The charge collector made from a copper alloy foil for rechargeable batteries which was described above and which is built over this invention like can realize high tensile strength, without reducing conductivity greatly compared with a pure-copper system charge collector, since the specific element has the elementary composition by which the amount addition of specification was carried out in copper. Therefore, in case an active material is applied to a charge collector, or in case a charge collector is wound, even if the load of the high tensile stress is carried out, it is hard to fracture a charge collector and the operation effect that the trouble at the time of rechargeable battery manufacture can be prevented is done so. Moreover, in case charge and discharge are repeated to a rechargeable battery, endurance is good on account of high tensile strength also to the stress by which a load is carried out to a charge collector. Therefore, the degradation of the rechargeable battery by the repeat of charge and discharge is stopped, and the effect that the life of a rechargeable battery also becomes long further is done so.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339811

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/64		H 0 1 M 4/64 A
C 2 2 C 9/00		C 2 2 C 9/00
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平10-142575	(71) 出願人	597158388 ニッパク産業株式会社 大阪市淀川区西中島 5 丁目13番 9 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 5 月25日	(71) 出願人	000231626 日本製箔株式会社 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目13番 9 号
		(72) 発明者	高木 潤一 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目13番 9 号 ニッパク産業株式会社内
		(72) 発明者	江口 達夫 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目13番 9 号 ニッパク産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 二次電池用銅合金箔製集電体

(57) 【要約】

【課題】 導電率もある程度高く、引張強さも高い二次電池用銅合金箔製集電体を提供する。

【解決手段】 この集電体は、銅95重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素0.01～5重量%なる元素組成を持つ銅合金箔よりなる。銅合金箔製集電体の厚みは8～25 $\mu$ mで、引張強さは500N/mm<sup>2</sup>以上であるのが好ましい。この二次電池用銅合金箔製集電体は、特に、負極活物質としてカーボン等の炭素系材料を採用したリチウムイオン二次電池に用いるのが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅95重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素0.01〜5重量%なる元素組成を持つことを特徴とする二次電池用銅合金箔製集電体。

【請求項2】 厚みが8〜25 $\mu\text{m}$ で、引張強さが500N/ $\text{mm}^2$ 以上である請求項1記載の二次電池用銅合金箔製集電体。

【請求項3】 二次電池が、炭素系材料を負極活物質とするリチウムイオン二次電池である請求項1又は2記載の二次電池用銅合金箔製集電体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、特にリチウム系二次電池を作成する際に用いる銅合金箔製集電体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】二次電池は、基本的には、正極、負極、正極と負極とを絶縁するセパレーター、及び正極と負極との間でイオンの移動を可能にするための電解液で構成されている。二次電池の負極は、金属箔からなる集電体の表面に、各種の活物質が塗布されてなる。この金属箔としては、導電率及びイオン化傾向の観点より、純銅系材料、例えばタフピッチ銅等を用いて得られる銅箔（厚み数 $\mu\text{m}$ 〜数十 $\mu\text{m}$ 程度）が、一般的に採用されている。また、活物質としては、カーボン又はグラファイトと、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）等のバインダーとを混合したペースト状物が用いられている。

【0003】タフピッチ銅等を用いて得られる銅箔は、他の金属材料よりなる箔、例えば、鉄、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、亜鉛、マグネシウム等よりなる箔に比べて、導電率が高く、集電体の素材としては好ましいものである。しかしながら、このような銅箔であっても、他の金属材料よりなる箔に比べて、導電率の点で優れているというにすぎず、理想的なものとは言えない。

【0004】例えば、引張強さの点から言えば、このような銅箔は未だ十分なものとは言えない。即ち、集電体には、上記したように各種の活物質が塗布されるのであるが、このとき集電体に比較的高い引張応力が負荷される。従って、このような引張応力が負荷されたときに、集電体は破断されない程度の引張強さを具備しなければならない。また、二次電池を小型化するために、集電体は巻回されて二次電池に組み込まれるのであるが、このときにも、集電体に比較的高い引張応力が負荷される。従って、この際にも、集電体は破断されない程度の引張強さを具備しなければならない。

【0005】更に、集電体が二次電池に組み込まれた後にも、集電体には繰返し応力が負荷される。即ち、二次電池の充放電は、リチウムイオン等の導電性イオンが集電体に塗布された活物質にドーブと脱ドーブとを繰

返すことによってなされ、このドーブと脱ドーブに伴い、集電体には繰返し応力が負荷されるのである。従って、このような繰返し応力に耐えうる程度の引張強さを具備しなければならない。このような繰返し応力によって、集電体が破断或いは損傷すると、二次電池の性能が低下したり、寿命が短くなってしまふ。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のタフピッチ銅等を用いて得られる銅箔は、上記した引張強さの点で未だ十分に満足のゆくものでなかった。このため、本発明者は、銅箔の引張強さを向上させるために、その合金化を検討した。しかしながら、一般的に、合金化した銅合金箔は、引張強さは向上するものの、純銅系ではないため、集電体として第一義的に重要な導電率が大きく低下してしまう。そこで、本発明者は、合金化する際の添加元素を種々変更して検討したところ、特定の元素を定量添加するのであれば、導電率を大きく低下させずに、引張強さを向上させることを見出し、本発明に到達した。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、銅95重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素0.01〜5重量%なる元素組成を持つことを特徴とする二次電池用銅合金箔製集電体に関するものである。

【0008】本発明に係る二次電池用銅合金箔製集電体は、銅（Cu）を95重量%以上含有するものである。銅の含有量が95重量%未満であると、銅合金箔よりなる集電体の導電率が大きく低下するので、好ましくない。

【0009】そして、銅の他に、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）、リン（P）、錫（Sn）及び亜鉛（Zn）よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素が0.01〜5重量%添加されている。これらの添加元素が0.01重量%未満であると、集電体の引張強力が向上しにくいと、好ましくない。また、これらの添加元素が5重量%を超えると、集電体の引張強力は向上するが、導電率が低下するため、好ましくない。本発明に係る銅合金箔製集電体の好ましい合金組成としては、例えば、Cu-Fe、Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-Fe-P、Cu-Cr-Sn-Znというような例を挙げることができる。なお、銅及びこれらの添加元素の他に、不可避の不純物元素が微量混入している場合があることは、言うまでもない。

【0010】本発明において集電体として用いる銅合金箔は、圧延銅合金箔であるのが好ましい。即ち、冷間圧延によって加工硬化した圧延銅合金箔であるのが好ましい。これは、加工硬化によって、より引張強さが大となるからである。本発明においては、また電解法によって得られる銅合金箔、即ち、電解銅合金箔を用いても良

い。更に、電解銅合金箔を冷間圧延して得られる銅合金箔（圧延電解銅合金箔と言うこともできる。）を採用しても良い。

【0011】二次電池用銅合金箔製集電体の厚みは、8～25 $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。集電体の厚みが8 $\mu\text{m}$ 以下になると、単位平方ミリメートル当たりの引張強さが高くても、全体としての引張強さが低くなる傾向が生じる。また、集電体の厚みが25 $\mu\text{m}$ を超えると、負極等の極板が厚くなり、二次電池を小型化しにくくなる傾向が生じる。二次電池用銅合金箔製集電体の引張強さは、500N/mm<sup>2</sup>以上であるのが好ましい。引張強さが500N/mm<sup>2</sup>未満になると、集電体に活物質を塗布する際、或いは二次電池に組み込むために巻回する際に、集電体が破断する恐れがある。

【0012】本発明に係る二次電池用銅合金箔製集電体は、従来公知の方法で容易に得ることができる。例えば、所定量の銅及び所定量の添加元素を含有する鋳塊を準備し、これに熱間圧延、一次冷間圧延、中間焼鈍、二次冷間圧延を施すことにより、銅合金箔よりなる二次電池用集電体を得ることができる。また、所定量の銅及び所定量の添加元素を含有する鋳塊を準備し、電解法により、銅合金箔よりなる二次電池用集電体を得ることもできる。

10

\*【0013】このような銅合金箔は、各種二次電池用の集電体として好適に用いられる。即ち、銅合金箔に、種々の活物質を塗布して、リチウムイオン電池、金属リチウム電池、ポリマー電池等のリチウム系二次電池の極板（負極）として好適に用いられるのである。特に、本発明に係る銅合金箔製集電体は、カーボンやグラファイトよりなる炭素系材料の活物質を、集電体表面に塗布し、これをリチウムイオン二次電池の負極として用いるのに、好適である。

【0014】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明は、特定量の銅及び特定の添加元素を特定量含有する二次電池用銅合金箔製集電体は、導電率を低下を抑制しながら、高引張強度を実現しようという知見に基づいてなされたものと、認識されるべきである。

【0015】実施例1～3及び比較例1

電気銅（電解銅）を溶解した上で、表1に記載した添加元素を所定量添加して鋳造を行った。そして、熱間圧延を施した後、冷間圧延と中間焼鈍を繰り返して、厚み10 $\mu\text{m}$ の二次電池用銅合金箔製集電体を得た。

【0016】

【表1】

		添加元素	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	導電率 (%IACS)	1000サイクル後の状況
実施例	1	Fe: 0.1% P: 0.03%	550	90	異常なし
	2	Cr: 0.3% Sn: 0.25% Zn: 0.2%	550	90	異常なし
	3	Ni: 0.1%	500	85	異常なし
比較例	1	Ni: 5.0%	550	60	異常なし
	2	(タフピッチ銅)	450	100	破断

なお、表1中の添加元素の％は、重量％を表している。

【0017】得られた二次電池用銅合金箔製集電体の引張強さ、導電率及び1000サイクル後の状況を測定した結果を表1に示した。これらの測定方法は、以下のとおりである。

(1)〔引張強さ(N/mm<sup>2</sup>)〕: 幅10mm、長さ120mmの試料片を採取し、銅合金箔の圧延方向が試料の長さ方向と一致するようにして、JIS Z2241に記載の方法に準拠して測定した。

(2)〔導電率(%IACS)〕: JIS H 0505（非鉄金属材料の体積抵抗率及び導電率の測定方法）に記載の方法に準拠して測定した。

【0018】(3)〔1000サイクル後の状況〕: 以下に示すi)の方法で二次電池を作成し、以下に示すi)の方法で1000サイクル後の状況を評価した。

i) 負極は、難黒鉛化カーボンとフッ素系バインダーの※50

※混合物を集電体表面に塗布して作成する。一方、正極は、コバルト酸リチウム、フッ素系バインダー及び導電材である黒鉛の混合物を、厚み20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔製集電体に塗布して作成する。そして、負極と正極との間に厚み40 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製セパレーターを挟み、負極/セパレーター/正極からなる積層体を渦巻き状に巻回して、電極素子とした。また、電解液は、電解質としてLiBF<sub>4</sub>を用い、溶媒として有機炭酸エステルを用いた。以上のようにして、直径18mm $\Phi$ の二次電池を作成した。ii) この二次電池に、電流1C（1.3A）で時間2.5時間の条件で充電した後、電流0.2Cで放電した。このような充放電サイクルを1000回（1000サイクル）繰り返した後、二次電池の内部をX線にて観察した。そして、負極の集電体の状況を目視により観察し、異常が生じているか否かを評価し、破断や損傷が確認できないものを「異常なし」と評

5

価し、破断や損傷が確認できたものを「破断」と評価した。

【0019】表1の結果から明らかなように、実施例1～3に係る集電体は、いずれも高い引張強さと、比較的高い導電性を示し、充放電を繰り返しても、集電体に破断や損傷が見られない。一方、比較例1に係る集電体は、高い引張強さを持つものであるが、導電率が低く、集電体としても好ましいものではない。また、従来の純銅系集電体であるタフピッチ銅よりなるものは、引張強さが不十分であり、充放電を繰り返すと、集電体に破断

10 或いは損傷が見られる。

【0020】

【作用及び発明の効果】以上述べたように、本発明に係

6

る二次電池用銅合金箔製集電体は、銅に特定の元素が特定量添加された元素組成を持っているため、純銅系集電体に比べて導電率を大きく低下させることなく、高い引張強さを実現しうるものである。従って、集電体に活物質を塗布する際、或いは集電体を巻回する際に、高い引張応力が負荷されても、集電体が破断しにくく、二次電池製造時のトラブルを防止しうるという作用効果を奏する。また、二次電池に充放電を繰り返す際に、集電体に負荷される応力に対しても、高い引張強さのゆえに、耐久性が良好である。従って、充放電の繰り返しによる二次電池の性能低下を抑え、更に二次電池の寿命も長くなるという効果を奏する。